

(11)Publication number : 2002-060434

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/04

C08F 2/50

(21)Application number : 2000-247662

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.2000

(72)Inventor : SAKAKIBARA HIDENORI  
NOMURA KOJI  
MIHO SUSUMU  
NARIMATSU SHINZO

#### (54) PROCESS FOR PRODUCING HYDROUS CROSSLINKED POLYMER GEL

##### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a residual monomer in a product gel, caused by the penetration of an aqueous monomer solution into a gap formed between a moving belt and a gel with the expansion of a gel, in a process for continuously producing a hydrous crosslinked polymer gel by using a moving belt.

SOLUTION: A region of a gel in the course of polymerization, having a temperature of 80° C or lower is provided over an area on the moving belt from a position where the start of polymerization of a monomer is observed to a distance of at least 10 am in the travel direction of the belt.

##### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### CLAIMS

##### [Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by carrying out the radical polymerization of the solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer on a moving belt, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel controlling a polymerization so that \*\*\*\* from a belt of itself produced by expansion of polymer gel generated on this moving belt happens from a position by which a start of a polymerization of said monomer was observed at the 10-cm or more beyond of a direction of movement of a belt.

[Claim 2]In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by carrying out the radical polymerization of the solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer on a moving belt, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel characterized by maintaining a 10 cm or more-wide gel field in temperature of 80 \*\* or less in a direction of

movement of a belt from a position by which a start of a polymerization of said monomer on this moving belt was observed.

[Claim 3] In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by irradiating solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer with ultraviolet rays, and carrying out the radical polymerization of the above-mentioned monomer on a moving belt under existence of a photopolymerization initiator, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel characterized by maintaining a 10 cm or more-wide gel field in temperature of 80 \*\* or less in a direction of movement of a belt from a position by which a start of a polymerization of said monomer on this moving belt was observed.

[Claim 4] In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by carrying out the radical polymerization of the solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer on a moving belt under existence of a photopolymerization initiator, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel characterized by maintaining a 10 cm or more-wide gel field in temperature of 80 \*\* or less in a direction of movement of a belt from a position by which a start of a polymerization of said monomer on this moving belt was observed by controlling an addition and/or the amount of UV irradiation of a photopolymerization initiator.

[Claim 5] A manufacturing method of the hydrous cross-linked-polymer gel according to claim 1 or 2 whose concentration of an acrylic acid monomer in solution of an acrylic acid monomer and/or an acrylate monomer and/or an acrylate monomer is 30 to 60 mass %.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel, this invention relates to the method of polymerizing stably an acrylic acid monomer and/or an acrylate monomer aqueous solution at high concentration on a moving belt, and producing continuously hydrous cross-linked-polymer gel, if it explains in full detail. This hydrous cross-linked-polymer gel is suitable for the use of hydrophilic resin, such as sanitary items and a disposable diaper, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Hydrous cross-linked-polymer gel is manufactured by carrying out aqueous polymerization of acrylic acid and/or acrylate, the polyfunctional monomer, etc. conventionally. Thus, as for the manufactured hydrous cross-linked-polymer gel, \*\*\*\*\* hydrophilic resin is further manufactured in processes, such as desiccation and grinding.

[0003] Hydrophilic resin is used for large uses, such as preventing dew condensation of hygienic goods, such as sanitary items and a disposable diaper, a drip absorbent, a soil water retention agent, and building materials, in recent years.

[0004] There is the method of polymerizing continuously supplying the high concentration aqueous solution of the above-mentioned monomer as a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel on the endless belt which moves. Since this method has good productivity, it is used abundantly, and many reports of this art are also made conventionally (JP,58-71507,A, JP,63-43912,A, JP,63-317519,A, JP,H1-156310,A).

[0005] However, when based on these manufacturing methods, the problem that an unreacted monomer remains easily is in the hydrous cross-linked-polymer gel obtained.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that this invention persons may solve the above-mentioned problem, while examining many things about the ultraviolet-rays (UV) continuation polymerization method of the hydrous cross-linked-polymer gel which uses a moving belt, That expansion of gel breaks out with the heat of polymerization generated when a monomer polymerizes and gels on a moving belt, expansion of this gel occurring in [ of a moving belt / the transverse direction and above ] violently, and especially this gel expansion found out occurring violently etc., when the foaming agent was being used together with the monomer.

[0007] What it turns to the crevice produced between the gel and the belt with which the monomer aqueous solution supplied on a moving belt expanded, and is infiltrated into it when this gel expansion breaks out in a reaction initial stage, In this case, the monomer to which it is interrupted by the gel by which expands and it had been got turned up, and UV turned to the gel bottom could not be reached enough, but it found out becoming a cause by which a monomer remains in the hydrous cross-linked-polymer gel obtained as a result etc.

[0008] A surroundings lump of the monomer accompanying expansion of the above-mentioned gel, It can prevent by deterring expansion of the gel in the middle of the polymerization which exists in a predetermined interval toward the direction of movement of a moving belt from the position by which the start of a polymerization of a monomer is observed on a moving belt, And it found out that it was stabilized and the continuous fabrication of the quality hydrous cross-linked-polymer gel could be carried out in large quantities etc. that what is necessary is just to control the temperature of the gel within the above-mentioned interval at 80 \*\* or less for deterring expansion of gel, and by carrying out these control.

[0009] This invention being what came to be completed based on the above-mentioned knowledge, and the place made into the purpose reducing the ullage of an unreacted monomer, and controlling the byproduction of a water-soluble low molecular weight polymer. It is in providing the manufacturing method of the hydrous cross-linked-polymer gel which can carry out continuous fabrication of the hydrous cross-linked-polymer gel high concentration and stably.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention which attains the above-mentioned purpose is a thing given in the following.

[0011][1] In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by carrying out the radical polymerization of the solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer on a moving belt, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel controlling a polymerization so that \*\*\*\* from a belt of itself produced by expansion of polymer gel generated on this moving belt happens from a position by which a start of a polymerization of said monomer was observed at the 10-cm or more beyond of a direction of movement of a belt.

[0012][2] In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by carrying out the radical polymerization of the solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer on a moving belt, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel characterized by maintaining a 10 cm or more-wide gel field in temperature of 80 \*\* or less in a direction of movement of a belt from a position by which a start of a polymerization of said monomer on this moving belt was observed.

[0013][3] In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by irradiating solution with a polyfunctional

monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer with ultraviolet rays, and carrying out the radical polymerization of the above-mentioned monomer on a moving belt under existence of a photopolymerization initiator, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel characterized by maintaining a 10 cm or more-wide gel field in temperature of 80 \*\* or less in a direction of movement of a belt from a position by which a start of a polymerization of said monomer on this moving belt was observed.

[0014][4]In a manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel which manufactures hydrous cross-linked-polymer gel continuously by carrying out the radical polymerization of the solution with a polyfunctional monomer, an acrylic acid monomer, and/or an acrylate monomer on a moving belt under existence of a photopolymerization initiator, A manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel characterized by maintaining a 10 cm or more-wide gel field in temperature of 80 \*\* or less in a direction of movement of a belt from a position by which a start of a polymerization of said monomer on this moving belt was observed by controlling an addition and/or the amount of UV irradiation of a photopolymerization initiator.

[0015][5]Concentration of an acrylic acid monomer in solution of an acrylic acid monomer and/or an acrylate monomer and/or an acrylate monomer is 30 to 60 mass %. [1]orA manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel given in [2].

[0016]

[Embodiment of the Invention]Drawing 1 (a) is a side view showing the outline of an example of the manufacturing installation used for the manufacturing method of this invention hydrous cross-linked-polymer gel.

[0017]Among drawing 1 (a), two are the moving belt stretched between the two rollers 4 and 6, and are driven in the direction of figure Nakaya seal P. Above the moving belt 2 by the side of said roller 4, The monomer aqueous solution tub 8 and the polymerization initiator solution tub 10 are formed, and the monomer aqueous solution and polymerization initiator solution in these both tubs are continuously supplied to the position (supplying position of a monomer aqueous solution) shown by the arrow A on the moving belt 2, after being mixed by the mixer 12.

[0018]The unillustrated inactive gas feed pipe is formed in said monomer aqueous solution tub 8 and the polymerization initiator solution tub 10, and inactive gas, such as nitrogen gas, is supplied by necessity in both tubs.

[0019]14 is the monomer aqueous solution layer supplied on the moving belt 2, and contains a monomer, a polymerization initiator, etc. This monomer aqueous solution layer 14 starts a polymerization by being heated by unillustrated heating apparatus, being conveyed with the moving belt 2 and conveyed at the roller 4 side (the direction of arrow P), or being able to irradiate with ultraviolet rays by the UV chamber 15. In the starting point of a polymerization, although the monomer aqueous solution layer 14 changes from transparence to nebula, it becomes white gel (the shape of agar) after that promptly.

[0020]After the hydrous cross-linked-polymer gel layer 16 which completed the polymerization exfoliates from the moving belt 2 by the stripping means which is not illustrated [ which was allocated subsequently to near the roller 6 ] and is subsequently ground by crushing means, such as unillustrated meat CHOPA, it dries and it is used as hydrophilic resin by necessity through post processes, such as post-bridge construction. The above-mentioned manufacturing installation itself is publicly known.

[0021]In the manufacturing method of the hydrous cross-linked-polymer gel of this invention, the above -- it facing manufacturing hydrous cross-linked-polymer gel, and using a publicly known manufacturing installation etc., By controlling to maintain the gel field in the middle of a 15 cm or more-wide polymerization in temperature of 80 \*\* or less preferably 10 cm or more toward the direction of movement of a belt from the position by which the start of the polymerization of said monomer on the moving belt 2 was observed, Expansion of gel, i.e., \*\*\*\*, is restricted in this width.

[0022]Namely, although the monomer aqueous solution layer 14 formed in drawing 1 (a) with the monomer aqueous solution supplied on the moving belt 2 starts a polymerization and gels it gradually by the ability to irradiate with heat or UV, being conveyed in the direction of arrow P, the inside of the first stage -- an exterior -- the start of a polymerization is not observed

clearly -- after a certain amount of time progress -- above -- an exterior -- the start of a polymerization is observed clearly and gelling is started. this exterior -- the arrow B in drawing 1 (a) shows the position by which the start of a polymerization is observed clearly.

[0023]In drawing 1 (a), the arrow C shows the position which is preferably separated from the position shown by said arrow B 15 cm or more 10 cm toward the direction of movement (the direction of arrow P) of the moving belt 2. In this invention, the temperature of the gel in the middle of the polymerization of the gel field shown among the arrows B and C as mentioned above is controlled at 80 \*\* or less.

[0024]By controlling the gel temperature between B and C at 80 \*\* or less, rapid expansion of the gel between this B and C is avoided, and this avoids a surroundings lump of said monomer certainly. 18 shows the gel which expanded rapidly, after passing the position shown by the arrow C.

[0025]Drawing 1 (b) is a top view showing the monomer aqueous solution layer 14 and the hydrous cross-linked-polymer gel layer 16 which were formed on the moving belt 2 of said manufacturing installation. In drawing 1 (b), the arrow A shows the position which a monomer aqueous solution supplying position, B, and C mentioned above.

[0026]the position (position shown by the arrow B) by which the start of the polymerization of a monomer was observed in this invention -- concrete -- an exterior -- the gelling accompanied by a viscosity rise begins to be accepted rapidly, and it can be defined as the position in which gel begins to become cloudy with the air bubbles it was begun in gel to generate.

[0027]Control the temperature of the gel between the arrows B and C at 80 \*\* or less as mentioned above, in this invention, when this prevents expansion of the gel in this section, prevent a surroundings lump of said monomer, and decrease the amount of residual monomers in the hydrous cross-linked-polymer gel obtained as a result, but. The following can be illustrated as a means to control the temperature of the gel between the arrows B and C to become 80 \*\* or less.

- (1) Make monomer aqueous solution concentration low.
- (2) Make polymerization initiator concentration low.
- (3) Make low temperature of the monomer aqueous solution supplied to a moving belt.
- (4) Reduce the amount of deoxidization of the monomer aqueous solution supplied to a moving belt.
- (5) When using a photopolymerization initiator, decrease exposure addition light volume (irradiation intensity x irradiation time per unit area).
- (6) Raise the bearer rate of a moving belt. That is, in the case of reaction-of-identity conditions, by enlarging the bearer rate of a moving belt, the passage time required between the arrows B and C is shortened, and before gel expands, it carries out as [ pass / the position of C ]. When using a photopolymerization initiator as a polymerization initiator, UV irradiation addition light volume can be decreased by raising a bearer rate.

[0028]The control means which illustrated [ above-mentioned ] may be adopted independently, or may be adopted in two or more combination.

[0029]Hereafter, referring to drawing 1, lessons is taken from the manufacturing method of hydrous cross-linked-polymer gel, and it explains in more detail.

[0030]Hydrous cross-linked-polymer gel Sodium of acrylic acid or acrylic acid, Water-soluble polymerization nature monomers, such as alkali metal salt, such as potassium, ammonium salt, and amine salt (henceforth an acrylic acid series monomer), are made into a main constitution monomer. It is obtained by carrying out copolymerization of this and the polyfunctional monomer, or carrying out copolymerization of the ethylenic unsaturated monomer of other water solubility or water miscibility in addition to those monomers.

[0031]As a polyfunctional monomer, it is N,N' - Methylenebis (meta) Acrylamide, (Poly) Ethylene GURIKORUJI (meta) Acrylate (poly), Propylene GURIKORUJI (meta) Acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) Acrylate and TORIMECHI roll pro pansy (meta) Acrylate, GURISERINTORI (meta) Acrylate and ethyleneoxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) Acrylate, Penta ERIS toll tetra (meta) Acrylate and dipentaerythritol hexa (meta) Acrylate, Triaryl cyanurate, triallyl isocyanurate, triaryl phosphate, Triaryl amine and poly (meta) Allyloxy alkane

(poly), Ethylene glycol diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, and glycidyl (meta) Acrylate etc. are mentioned.

[0032]As an ethylenic unsaturated monomer of other water solubility or water miscibility, Methacrylic acid, maleic acid, vinylsulfonic acid, styrene sulfonic acid, 2 - (meta) Acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid, 2 - (meta) An anionic unsaturated monomer and its salts, such as acryloyl ethane sulfonic acid and 2-(meta) acryloyl propanesulfonic acid; (meta), [ Acrylamide, ] N-ethyl (meta) Acrylamide, N-n-propyl(meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) Acrylamide and N,N-dimethyl (meta) Acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta) Acrylate and 2-hydroxypropyl (meta) Acrylate, Methoxy polyethylene glycol (meta) Acrylate, polyethylene-glycol (meta) acrylate, Vinylpyridine, N-vinyl pyrrolidone, N-acryloyl piperidine, Nonionic hydrophilic group content monomer;N,N-dimethylaminoethyl (meta), such as N-AKUROIUR pyrrolidine and N-vinylacetamide Acrylate and N,N-diethylaminoethyl (meta) Acrylate and N,N-dimethylaminopropyl (meta) Acrylate, N,N-dimethylaminopropyl (meta) Cationic unsaturated monomers, such as acrylamide and the fourth class salts of those, etc. are mentioned.

[0033]The loadings of an acrylic acid series monomer have preferred 50 - 100 mass % on the basis of the total quantity with other monomers. The loadings of a polyfunctional monomer are generally 1 - 2000 mass ppm to said monomer total quantity.

[0034]The rate of acid in an acrylic acid series monomer, and a salt, That by which 0.01 to 100% of acid radicals are neutralized on the basis of the number of mols of the acid radical in the obtained polymer is preferred, and it is neutralized 1 to 99% of more preferably, and is neutralized 40 to 95% of still more preferably. Neutralization may be performed by the stage of a monomer, or any after a polymerization.

[0035]The above-mentioned monomer is used as solution, by blowing inactive gas, such as nitrogen gas, as occasion demands, the dissolved oxygen amount in a monomer aqueous solution is adjusted, and the monomer aqueous solution tub 8 shown in drawing 1 (a) is taught it. As concentration of the monomer aqueous solution in aqueous polymerization, although there is no restriction in particular, it is 30 to 60 mass % preferably.

[0036]When the expansion on a belt itself does not take place that the concentration of the monomer in a monomer aqueous solution is less than 30 mass % easily and 60 mass % is exceeded on the other hand, a rate of polymerization is quick and control of a polymerization is difficult.

[0037]In the above-mentioned monomer aqueous solution, if needed The derivative of starch and starch, hydrophilic giant molecules, such as a derivative of cellulose and cellulose, a derivative of polyvinyl alcohol, polyacrylic acid (salt), and a polyacrylate bridging body, and hypophosphorous acid (salt) etc. -- foaming agents, such as a chain transfer agent, inert gas, and carbonate, etc. can also be added.

[0038]As a polymerization initiator, a heat radical polymerization initiator and a photopolymerization initiator can be used.

[0039]As a heat radical polymerization initiator, the peroxide, persulfate compound and azo compound which generate radical species with heat, a redox initiator, etc. are mentioned. As an example of a peroxide, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, cumene hydroperoxide, tert-butylhydroperoxide, dicumyl peroxide, etc. are mentioned. As an example of a persulfate compound, ammonium persulfate, potassium persulfate, sodium persulfate, etc. are mentioned. As an example of an azo compound, they are azobisisobutyronitrile and the azobis 2 and 4. - Dimethylvaleronitrile etc. are mentioned. As an example of a redox initiator, hydrogen peroxide-iron(II) salt and peroxydisulfuric-acid salt-sodium hydrogen sulfite, cumene hydroperoxide iron(II) salt, etc. are mentioned.

[0040]As these amount used, it is usually 0.005 to 0.1 mass % to a monomer, and 0.001 - 0.5 mass % are preferred.

[0041]As a photopolymerization initiator, benzoin, its alkyl ether, acetophenones, anthraquinone, thioxan tons, ketals, benzophenones, and xanthenes are mentioned. A photosensitizer can also be used together to a photopolymerization initiator. As a photosensitizer, a benzoic acid series, an amine system photosensitizer, etc. are mentioned. These can also be used combining two or more sorts.

[0042]The amount of the photopolymerization initiator used is usually 0.005 to 0.1 mass % to a monomer, and 0.001 - 0.5 mass % are preferred. The amount of the photosensitizer used follows a well-known example.

[0043]The above-mentioned polymerization initiator is used as solution, and the polymerization initiator solution tub 10 in drawing 1 (a) is taught it.

[0044]When using a photopolymerization initiator, it is preferred to blend a peroxide catalyzer with a monomer aqueous solution. By blending a peroxide catalyzer, the unreacted monomer ullage in the hydrous cross-linked-polymer gel obtained can be decreased.

[0045]However, since reaction velocity will become quick if the addition of a peroxide is increased, gel temperature rises easily in a short time after a polymerization start. Therefore, a few eye is preferred, and is specifically 0.0005 to 1 mass % to a monomer, and the addition is 0.001 to 0.3 mass % still more preferably.

[0046]Said monomer aqueous solution and polymerization initiator solution are mixed homogenously at a predetermined rate by the mixer 12, and are supplied to the position of the arrow A by the side of the end on the moving belt 2.

[0047]As monomer aqueous solution layer thickness on a belt, 5-20 mm is 5-15 mm desirable still more preferably.

[0048]When using a heat radical polymerization initiator as a polymerization initiator, the monomer aqueous solution supplied on the moving belt 2, Subsequently, it is heated by the heating method of the heater etc. which is not illustrated as occasion demands, being conveyed in the direction of arrow P by the belt 2, A heat radical polymerization is started to such an extent that the start of a polymerization is observed in the position as for which a long distance is not from the supplying position (position shown by the arrow A) of a monomer aqueous solution, It is controlled to become 80 \*\* or less between BC until it is conveyed 15 cm or more preferably and passes the position of the arrow C 10 more cm, and it is controlled so that expansion of gel does not break out until this passes the position of C, but the rapid cubical expansion of gel breaks out only after passing the position of C.

[0049]Although the gel which carried out cubical expansion is conveyed with a moving belt at the other end side, a monomer is reduced by operation of a peroxide catalyzer in the meantime, and it exfoliates from a moving belt with about six roller as hydrous cross-linked-polymer gel after that.

[0050]The desirable bearer rate of the moving belt 2 is a part for 0.5-10-m/, and is a part for 1-6-m/still more preferably. When the bearer rate of a belt is too quick, the thickness of the monomer aqueous solution layer on a belt becomes small, and the productive efficiency as the whole is inferior.

[0051]When gathering the bearer rate of a belt, it is preferred to raise the light intensity of the source of UV light, and to make it not reduce the amount of UV light irradiated by the monomer aqueous solution layer.

[0052]A subsequent process is as stated above.

[0053]When using a photopolymerization initiator as a polymerization initiator, a polymerization is started by UV irradiated from the UV lamp allocated in the belt upper part just behind the arrow A while the monomer aqueous solution supplied to the moving belt is conveyed by the belt 2 subsequently to the direction of arrow P. Hydrous cross-linked-polymer gel is obtained in a similar manner after it.

[0054]It is a case where hydrous cross-linked-polymer gel is manufactured especially using a photopolymerization initiator as a polymerization initiator, and, in the case of absorptivity materials for sanitary goods, such as a diaper, the following cautions are required for the use of the hydrous cross-linked-polymer gel to manufacture.

[0055]That is, as for the mole ratio of sodium acrylate (ANa)/acrylic acid (AA), in order to make the pH into neutral vicinity as much as possible from a viewpoint of conformity with a human body, it is usually preferred to use 60 - 80/40 - 20. In order the higher one of these monomer aqueous solution concentration is preferred and to control the gel temperature in the middle of a polymerization at 80 \*\* or less in that case from a viewpoint of productivity, it is easy to control the direction which makes low monomer aqueous solution temperature of the starting material.

[0056]When producing hydrous cross-linked-polymer gel on a scale of industrial, as a monomer aqueous solution temperature, 15-40 °C of °C are preferred.

[0057]As for the addition of a photopolymerization initiator, 20-150 ppm is preferred, and it can illustrate ARONIKKUSU C-101 (trade name) etc. as a photopolymerization initiator.

[0058]As an amount of UV irradiation, 300 - 1500 mJ/cm<sup>2</sup> has preferred addition light volume. Adjustment of light volume is controllable by adjusting the number and voltage of a UV lamp.

[0059]It is preferred to use a photopolymerization initiator and a peroxide catalyzer together as mentioned above to a polymerization system. The peroxide catalyzer is effective in order to reduce the amount of remains monomers in hydrous cross-linked-polymer gel. If the amount of concomitant use of a peroxide catalyzer is decreased, gelling speed will fall and the amount of remains monomers will increase it. Therefore, as for a peroxide catalyzer, it is preferred to use 1500-2000 ppm together. As a peroxide catalyzer, ammonium persulfate, sodium persulfate, etc. are preferred.

[0060]In a polymerization system, a foaming agent can be added further. A foaming agent carries out porous °C of the water absorption material obtained, and gives the function which raises water absorption speed. As an addition of a foaming agent, 0.15 - 5 mass % (monomer mass basis) is preferred. Sodium carbonate, sodium bicarbonate, etc. can be illustrated as a desirable foaming agent.

[0061]Although what is necessary is just to set up suitably reaction conditions, such as polymerization temperature at the time of a polymerization, and polymerization time, in the range controllable so that gel temperature will be 80 °C or less among the positions B and C and it is not limited in particular, 0 °C - 50 °C of polymerizations are usually performed preferably in a temperature requirement (5 °C - 30 °C).

[0062]The cross-linked-poly acrylate system polymer which obtained by performing aqueous polymerization as mentioned above is, the gel object (water absorption swelling object), i.e., the hydrous polymer gel, which absorbed water. In order to obtain a polymer particle from a gel object, it is necessary to shred these gel object.

[0063]A publicly known thing can be used as a cutting machine of hydrous polymer gel, for example, a meat chopper etc. can use it preferably. The size of a beating thing can be chosen by changing the path of the stoma in the perforated plate of a meat chopper. As a hydrous cross-linked-polymer gel particle for water absorption agents, that whose mean particle diameter is about 0.5-5 mm is preferred. If mean particle diameter exceeds 5 mm, making it dry by the following drying process will take a long time, and productivity will fall.

[0064]

[Example]Hydrous cross-linked-polymer gel was manufactured using the manufacturing installation shown in working example 1-3 and comparative example 1 drawing 1. The moving belt effective length which can be used for a polymerization was about 2 m. As for the travel speed of the belt, 600mJ/cm<sup>2</sup> and the UV irradiation zone of the amount of UV irradiation were 57 cm by 1.5-m/.

[0065]100 ppm of trimethylolpropane triacrylate (TMP) was added as a cross linking agent at the concentration 47 mass % solution which consists of acrylic acid 25mol % and acrylic acid soda 75mol % (purity for a monomer). this monomer aqueous solution -- as a photoinitiator -- 2,2 - the dimethoxy- 2 - a phenylacetophenone (ARONIKKUSU C-101 below trade name C-101) and sodium persulfate (following NPS) -- °C -- [ a fixed quantity ], On the belt which runs with a prescribed speed, continuous supply was carried out by a thickness of 1 cm, and it irradiated with ultraviolet rays. Gelling was begun gradually, the start of the polymerization was observed and the monomer aqueous solution expanded up after a while after that.

[0066]The highest arrival temperature of the gel in the 10-cm section (henceforth the management section) was measured to the direction of movement of the belt from the position by which the start of the polymerization was observed. It combined and the length of the section (henceforth the characteristic section) to the position which gel can roll up on a belt from a polymerization starting position in each example was measured.

[0067]Then, hydrous cross-linked-polymer gel was received in the container at the moving belt



end, and it shredded using the meat chopper (diameter of a perforated plate of 4.5 mm), adding polyethylene-glycol (average molecular weight 20000) solution to this. The roll crusher ground and hydrophilic resin was obtained, after drying the shredded gel by a 150 \*\* hot wind using a band dryer.

[0068]The result was shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
C-101 (ppm)	20	20	15	100
NPS (ppm)	1500	2000	2000	1500
単量体水溶液温度 (℃)	25	20	20	20
ベルト速度 (m/分)	0.75	1.50	0.65	0.75
照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	1000	600	600	1000
管理区間内ゲル最高温度 (℃)	73	58	78	118
特性区間長さ (cm)	18	30	15	3
残存単量体 (ppm)	532	300	440	3225

[0070]Table 1 to the expansion start distance of residual monomer concentration was only a maximum of 532 ppm in working example 1-3 of 10 cm or more. On the other hand, in the comparative example 1 whose expansion start distance is 3 cm, the amount of residual monomers was 3225 ppm, and was high concentration.

[0071]

[Effect of the Invention]The gel temperature in the middle of the polymerization which exists in the direction of movement of a belt by a width of 10 cm or more from the position by which the start of the polymerization of the monomer on a moving belt was observed was controlled by this invention at 80 \*\* or less.

Therefore, a surroundings lump of the monomer aqueous solution accompanying expansion of the gel on a moving belt can be prevented certainly, the residual monomer concentration in the hydrous cross-linked-polymer gel obtained as a result can be reduced substantially, and quality hydrous cross-linked-polymer gel can be obtained.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline side view showing an example of the hydrous cross-linked-polymer gel manufacturing installation which uses (a) for operation of this invention, and (b) are the outline top views of the hydrous cross-linked-polymer gel formed on the moving belt of the device.

## [Description of Notations]

- 2 Moving belt
- 4 and 6 Roller
- 8 Monomer aqueous solution tub
- 10 Polymerization initiator solution tub
- 12 Mixer
- 14 Monomer aqueous solution layer
- 15 UV chamber
- 16 Hydrous cross-linked-polymer gel layer
- 18 Gel

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

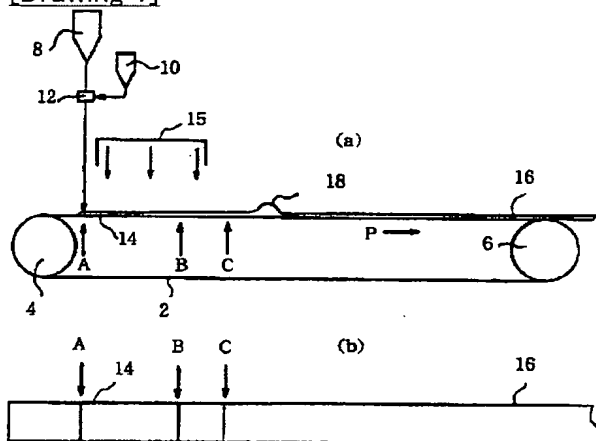
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

[Drawing 1]




---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60434

(P2002-60434A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 220/04		C 0 8 F 220/04	4 J 0 1 1
2/50		2/50	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-247662(P2000-247662)

(22)出願日 平成12年8月17日(2000.8.17)

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 榊原 秀紀

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東

亜合成株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 野村 幸司

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東

亜合成株式会社生産技術研究所内

(74)代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含水架橋重合体ゲルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 可動ベルトを用いる含水架橋重合体ゲルの連続製造方法において、ゲルの膨張に伴い生じるベルトとゲルとの隙間への単量体水溶液の浸入に起因する製品ゲル中の残存単量体を減少させる。

【解決手段】 可動ベルト上における単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に向かって10cm以上の幅を有する温度を80℃以下の重合途中のゲル領域を設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液を可動ベルト上でラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、該可動ベルト上に生成する重合体ゲルの膨張によって生じるそれ自体のベルトからの捲れが、前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向の10cm以上先で起るよう重合を制御することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【請求項2】 多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液を可動ベルト上でラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、該可動ベルト上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cm以上の幅のゲル領域を温度80℃以下に維持することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【請求項3】 光重合開始剤の存在下に、多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液に紫外線を照射して可動ベルト上で上記単量体をラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、該可動ベルト上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cm以上の幅のゲル領域を温度80℃以下に維持することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【請求項4】 光重合開始剤の存在下に、多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液を可動ベルト上でラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、光重合開始剤の添加量及び／又は紫外線照射量を制御することにより、該可動ベルト上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cm以上の幅のゲル領域を温度80℃以下に維持することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【請求項5】 アクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体の水溶液におけるアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体の濃度が30～60質量%である請求項1又は2に記載の含水架橋重合体ゲルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は含水架橋重合体ゲルの製造方法に関し、更に詳述すれば可動ベルト上でアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体水溶液を高濃度で安定に重合して含水架橋重合体ゲルを連続生産する方法に関する。この含水架橋重合体ゲルは、生理用品、紙おむつ等の吸水性樹脂等の用途に好適なものであ

る。

## 【0002】

【従来の技術】含水架橋重合体ゲルは、従来アクリル酸及び／又はアクリル酸塩、多官能単量体等を水溶液重合する事により製造されている。この様にして製造された含水架橋重合体ゲルは、更に乾燥、粉碎等の工程を施こされて吸水性樹脂が製造される。

【0003】吸水性樹脂は、近年生理用品、紙おむつ等の衛生材料、ドリップ吸収剤、土壤保水剤、建材の結露防止などの広い用途に利用されている。

【0004】含水架橋重合体ゲルの製造方法としては、移動するエンドレスベルト上に上記単量体の高濃度水溶液を供給しながら、連続的に重合させる方法がある。この方法は生産性が良いため多用されており、従来この技術に関する報告も多数なされている（特開昭58-71507号、特開昭63-43912号、特開昭63-317519号、特開平1-156310号）。

【0005】しかし、これら製造方法による場合は、得られる含水架橋重合体ゲル中に未反応単量体が残存し易いという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記問題を解決するために可動ベルトを用いる含水架橋重合体ゲルの紫外線（UV）連続重合方法について種々検討しているうちに、可動ベルト上で単量体が重合してゲル化する際に発生する重合熱によりゲルの膨張が起きること、このゲルの膨張は可動ベルトの横方向及び上方向に激しく起きること、このゲル膨張は特に単量体と共に発泡剤を併用している場合に激しく起きること等を見いだした。

【0007】更に、このゲル膨張が反応初期段階で起きる場合、可動ベルト上に供給される単量体水溶液が膨張したゲルとベルトとの間に生じる隙間に回り込んで浸入すること、この場合膨張して捲れ上がったゲルで遮られてUVがゲルの下側に回り込んだ単量体に十分到達できず、その結果得られる含水架橋重合体ゲル中に単量体が残存する原因になること等を見いだした。

【0008】また更に、上記ゲルの膨張に伴う単量体の回り込みは、可動ベルト上で単量体の重合の開始が観測される位置から可動ベルトの進行方向に向って所定の間隔内に存在する重合途中のゲルの膨張を抑止することにより防止できること、そしてゲルの膨張を抑止するには上記間隔内のゲルの温度を80℃以下に制御すればよいこと、これら制御をすることにより高品質の含水架橋重合体ゲルを安定して大量に連続製造できること等を見いだした。

【0009】本発明は、上記知見に基づいて完成するに至ったもので、その目的とするところは未反応単量体の残存量を低減し、水溶性低分子量重合体の副生を抑制しながら、含水架橋重合体ゲルを高濃度かつ安定に連続

10

20

30

40

50

製造することのできる、含水架橋重合体ゲルの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、以下に記載のものである。

【0011】〔1〕 多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液を可動ベルト上でラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、該可動ベルト上に生成する重合体ゲルの膨張によって生じるそれ自体のベルトからの捲れが、前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向の10cm以上先で起るよう重合を制御することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【0012】〔2〕 多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液を可動ベルト上でラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、該可動ベルト上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cm以上の幅のゲル領域を温度80℃以下に維持することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【0013】〔3〕 光重合開始剤の存在下に、多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液に紫外線を照射して可動ベルト上で上記単量体をラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、該可動ベルト上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cm以上の幅のゲル領域を温度80℃以下に維持することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【0014】〔4〕 光重合開始剤の存在下に、多官能性単量体とアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体との水溶液を可動ベルト上でラジカル重合させることにより含水架橋重合体ゲルを連続的に製造する含水架橋重合体ゲルの製造方法において、光重合開始剤の添加量及び／又は紫外線照射量を制御することにより、該可動ベルト上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cm以上の幅のゲル領域を温度80℃以下に維持することを特徴とする含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【0015】〔5〕 アクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体の水溶液におけるアクリル酸単量体及び／又はアクリル酸塩単量体の濃度が30～60質量％である〔1〕又は〔2〕に記載の含水架橋重合体ゲルの製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】図1(a)は本発明含水架橋重合体ゲルの製造方法に用いる製造装置の一例の概略を示す側面図である。

【0017】図1(a)中、2は2個のローラー4、6間に張設された可動ベルトで、図中矢印P方向に駆動されている。前記ローラー4側の可動ベルト2の上方には、単量体水溶液槽8、及び重合開始剤水溶液槽10が設けられ、これら両槽中の単量体水溶液及び重合開始剤水溶液はミキサー12により混合された後、可動ベルト2上の矢印Aで示される位置（単量体水溶液の供給位置）に連続的に供給される。

【0018】なお、前記単量体水溶液槽8及び重合開始剤水溶液槽10には、不図示の不活性ガス供給管が設けられており、必要により窒素ガス等の不活性ガスが両槽内に供給される。

【0019】14は、可動ベルト2上に供給された単量体水溶液層で、単量体、重合開始剤等を含有している。この単量体水溶液層14は、可動ベルト2により搬送されてローラー4側（矢印P方向）に搬送されながら不図示の加熱装置により加熱され、若しくはUVチャンバー15により紫外線を照射されることにより、重合を開始する。重合の開始点では単量体水溶液層14は透明から白濁に変化するが、その後直ちに白色のゲル（寒天状）になる。

【0020】重合を完結した含水架橋重合体ゲル層16は、次いでローラー6の近傍に配設された不図示の剥離手段により可動ベルト2から剥離され、次いで不図示のミートチョッパー等の破碎手段で粉碎された後、乾燥され、必要により後架橋等の後工程を経て吸水性樹脂とされる。なお、上記製造装置自体は公知のものである。

【0021】本発明の含水架橋重合体ゲルの製造方法においては、上記公知の製造装置等を用いて含水架橋重合体ゲルを製造するに際し、可動ベルト2上における前記単量体の重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に向かって10cm以上、好ましくは15cm以上の幅の重合途中のゲル領域を温度80℃以下に維持するように制御することにより、この幅内においてゲルの膨張、即ち捲れを制限するものである。

【0022】即ち、図1(a)において、可動ベルト2上に供給された単量体水溶液で形成される単量体水溶液層14は、矢印P方向に搬送されながら熱、又はUVを照射されることにより重合を開始し、徐々にゲル化するものであるが、初期のうちには外観上明確に重合の開始が観測されず、ある程度の時間経過後、上述のように外観上明確に重合の開始が観測されゲル化を開始するものである。この外観上明確に重合の開始が観測される位置を図1(a)中の矢印Bで示す。

【0023】図1(a)において、矢印Cは前記矢印Bで示される位置から可動ベルト2の進行方向（矢印P方向）に向かって10cm、好ましくは15cm以上離れた位置を示す。本発明においては、前述のように矢印B、Cの間で示されるゲル領域の重合途中のゲルの温度を80℃以下に制御するものである。

【0024】B、C間のゲル温度を80℃以下に制御することにより、このB、C間におけるゲルの急激な膨張を避け、これにより前記単量体の回り込みを確実に避けるものである。18は、矢印Cで示される位置を通過した後、急激に膨張したゲルを示している。

【0025】なお、図1(b)は前記製造装置の可動ベルト2上に形成された単量体水溶液層14及び含水架橋重合体ゲル層16を示す平面図である。図1(b)において、矢印Aは単量体水溶液供給位置、B、Cは上述した位置を示す。

【0026】本発明においては、単量体の重合の開始が観測された位置(矢印Bで示される位置)は、具体的には、外観上急激に粘度上昇を伴うゲル化が認められ始め、ゲル内に発生し始めた気泡によりゲルが白濁し始める位置と定義できる。

【0027】本発明においては、前述のように矢印B、C間のゲルの温度を80℃以下に制御し、これによりこの区間におけるゲルの膨張を防止することにより前記単量体の回り込みを防止し、その結果得られる含水架橋重合体ゲル中の残存単量体量を減少させるものであるが、矢印B、C間のゲルの温度を80℃以下になるように制御する手段として以下のものが例示できる。

- (1) 単量体水溶液濃度を低くする。
  - (2) 重合開始剤濃度を低くする。
  - (3) 可動ベルトに供給する単量体水溶液の温度を低くする。
  - (4) 可動ベルトに供給する単量体水溶液の脱酸素量を低減させる。
  - (5) 光重合開始剤を使用する場合は、照射積算光量(単位面積あたりの照射強度×照射時間)を減少する。
  - (6) 可動ベルトの搬送速度を高める。即ち、同一反応条件の場合、可動ベルトの搬送速度を大きくすることにより、矢印B、C間の通過所要時間を短くし、ゲルが膨張する前にCの位置を通過させる様にする。また、重合開始剤として光重合開始剤を使用する場合は、搬送速度を高めることによりUV照射積算光量を減少できる。
- 【0028】上記例示した制御手段は、単独で採用しても、複数の組合わせて採用しても良い。

【0029】以下、図1を参照しながら、含水架橋重合体ゲルの製造方法につき更に詳しく説明する。

【0030】含水架橋重合体ゲルは、アクリル酸またはアクリル酸のナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など(以下アクリル酸系単量体ともいう)の水溶性重合性単量体を主構成単量体とし、これと多官能性単量体を共重合するか、またはそれらの単量体に加えてその他の水溶性又は水混和性のエチレン性不飽和単量体を共重合することにより得られる。

【0031】多官能性単量体としては、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコ

ールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテルおよびグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0032】その他の水溶性又は水混和性のエチレン性不飽和単量体としては、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピベリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミドなどのノニオン性の親水基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。

【0033】アクリル酸系単量体の配合量は、他の単量体との合計量を基準として50~100質量%が好ましい。多官能性単量体の配合量は、一般的には前記単量体合計量に対して1~2000質量ppmである。

【0034】また、アクリル酸系単量体における酸と塩の割合は、得られた重合体中の酸基のモル数を基準として、酸基の0.01~100%が中和されているものが好ましく、より好ましくは1~99%が中和されているものであり、さらに好ましくは40~95%が中和されているものである。中和は単量体の段階または重合後のいずれで行ってもよい。

【0035】上記単量体は、水溶液とされ、必要により窒素ガス等の不活性ガスを吹込むことにより単量体水溶液中の溶存酸素量が調節され、図1(a)に示す単量体水溶液槽8に仕込まれる。水溶液重合における単量体水

10

20

30

40

50

溶液の濃度としては、特に制限はないが、好ましくは30～60質量%である。

【0036】単量体水溶液における単量体の濃度が30質量%未満であるとベルト上での膨張自体が起り難く、一方60質量%を超えると重合速度が速く、重合の制御が難しい。

【0037】上記単量体水溶液には、必要に応じて、デンプン、デンプンの誘導体、セルロース、セルロースの誘導体、ポリビニルアルコールの誘導体、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸塩架橋体などの親水性高分子、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤、不活性気体や炭酸塩などの発泡剤などを添加することもできる。

【0038】重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤や、光重合開始剤を用いることができる。

【0039】熱ラジカル重合開始剤としては、熱によりラジカル種を発生する、過酸化物、過硫酸塩化合物、アゾ化合物およびレドックス開始剤などが挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシドおよびジクミルペルオキシドなどが挙げられる。過硫酸塩化合物の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸ナトリウムなどが挙げられる。アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどが挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄(II)塩、ペルオキシ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウムおよびクメンヒドロペルオキシド-鉄(II)塩などが挙げられる。

【0040】これらの使用量としては、単量体に対して通常0.0005～1質量%であり、0.001～0.5質量%が好ましい。

【0041】光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノ類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及びキサントン類などが挙げられる。光重合開始剤には光増感剤を併用することもできる。光増感剤としては、安息香酸系およびアミン系光増感剤などが挙げられる。これらは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0042】光重合開始剤の使用量は、単量体に対して通常0.0005～1質量%であり、0.001～0.5質量%が好ましい。光増感剤の使用量は公知例に従う。

【0043】上記重合開始剤は水溶液とされ、図1(a)中の、重合開始剤水溶液槽10に仕込まれる。

【0044】光重合開始剤を用いる場合においても単量体水溶液には、過酸化物触媒を配合することが好ましい。過酸化物触媒を配合することにより、得られる含水架橋重合体ゲル中の未反応単量体残存量を減少できる。

【0045】しかし、過酸化物の添加量を増加すると、

反応速度が速くなるため、重合開始後短時間内にゲル温度が上昇しやすい。従って、その添加量は少な目が好ましく、具体的には単量体に対して0.0005～1質量%であり、更に好ましくは0.001～0.3質量%である。

【0046】前記単量体水溶液と重合開始剤水溶液とはミキサー12により所定の割合で均一混合され、可動ベルト2上の一端側の矢印Aの位置に供給される。

【0047】ベルト上の単量体水溶液層の厚さとしては、5～20mmが好ましく、更に好ましくは5～15mmである。

【0048】重合開始剤として熱ラジカル重合開始剤を用いる場合、可動ベルト2上に供給された単量体水溶液は、次いでベルト2により矢印P方向に搬送されながら、必要により不図示のヒーター等の加熱手段により加熱され、単量体水溶液の供給位置(矢印Aで示される位置)から遠くない位置で重合の開始が観測される程度に熱ラジカル重合が開始され、更に10cm、好ましくは15cm以上搬送されて矢印Cの位置を通過する迄のB-C間において80℃以下になるように制御され、これによりCの位置を通過するまではゲルの膨張が起きず、Cの位置を通過して初めてゲルの急激な体積膨張が起きる様に制御される。

【0049】更に、体積膨張したゲルは可動ベルトにより他端側に搬送されるが、この間に過酸化物触媒の作用により単量体が低減され、その後含水架橋重合体ゲルとして、ローラー6近傍で可動ベルトから剥離される。

【0050】可動ベルト2の好ましい搬送速度は、0.5～10m/分であり、更に好ましくは1～6m/分である。ベルトの搬送速度が速すぎると、ベルト上の単量体水溶液層の厚みが小さくなり、全体としての生産効率が劣る。

【0051】ベルトの搬送速度を上げる場合は、UV光源の光強度を上げて、単量体水溶液層に照射されるUV光量を低下させないようにすることが好ましい。

【0052】その後の工程は既述の通りである。

【0053】重合開始剤として光重合開始剤を用いる場合、可動ベルトに供給された単量体水溶液は、次いでベルト2により矢印P方向に搬送されながら、矢印Aの直後のベルト上方に配設されたUVランプから照射されるUVにより重合が開始される。それ以降は同様にして含水架橋重合体ゲルが得られる。

【0054】特に、重合開始剤として光重合開始剤を用いて含水架橋重合体ゲルを製造する場合であって、製造する含水架橋重合体ゲルの用途がおむつ等の衛生用品用吸水性材料の場合は、以下の注意が必要である。

【0055】即ち、人体との適合性の観点から、そのpHをできるだけ中性付近にするため、通常アクリル酸ナトリウム(ANa)/アクリル酸(AA)のモル比は60～80/40～20にすることが好ましい。生産性の

観点から、これら単量体水溶液濃度は高い方が好ましく、その場合は重合途中のゲル温度を80℃以下に制御するには、出発原料の単量体水溶液温度を低くしておく方が制御しやすい。

【0056】工業的規模で含水架橋重合体ゲルを生産する場合、単量体水溶液温度としては15～40℃が好ましい。

【0057】光重合開始剤の添加量は20～150ppmが好ましく、光重合開始剤としてはアロニックスC-101（商品名）等を例示できる。

【0058】UV照射量としては、積算光量が300～1500mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。光量の調整はUVランプの数と電圧を調節することにより制御できる。

【0059】重合系には前述のように光重合開始剤と過酸化触媒とを併用することが好ましい。過酸化触媒は含水架橋重合体ゲル中の残留単量体量を低減させるために有効である。過酸化触媒の併用量を減少すると、ゲル化速度は低下し、残留単量体量が増加する。従って、過酸化触媒は1500～2000ppm併用することが好ましい。過酸化触媒としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等が好ましい。

【0060】重合系には、更に発泡剤を添加することができる。発泡剤は得られる吸水材をポーラスにし、吸水速度を高める機能を付与する。発泡剤の添加量としては、0.15～5質量%（単量体質量基準）が好ましい。好ましい発泡剤としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が例示できる。

【0061】また、重合時の重合温度や重合時間等の反応条件は、位置B、Cの間でゲル温度が80℃以下になるように制御できる範囲で適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、通常、0℃～50℃、好ましくは5℃～30℃の温度範囲で重合が行われる。

【0062】上記のように水溶液重合を行って得た架橋ポリアクリル酸塩系重合体は、水を吸収したゲル状体（水吸収膨潤体）すなわち含水重合体ゲルである。ゲル状体から重合体粒子を得るためには、それらゲル状体を細断する必要がある。

【0063】含水重合体ゲルの切断機としては、公知のものが使用でき、例えばミートチョッパー等が好ましく

使用できる。ミートチョッパーの目皿における小孔の径を変更することにより、細断物の大きさを選択することができる。吸水剤用含水架橋重合体ゲル粒子としては、平均粒径が0.5～5mm程度のものが好ましい。平均粒径が5mmを越えると、次の乾燥工程で乾燥させるのに長時間を要し生産性が低下する。

【0064】

【実施例】実施例1～3および比較例1

図1に示す製造装置を用いて含水架橋重合体ゲルを製造した。重合に使用できる可動ベルト有効長さは約2mであった。ベルトの走行速度は1.5m/分、UV照射量は600mJ/cm<sup>2</sup>、UV照射ゾーンは57cmであった。

【0065】アクリル酸25mol%、アクリル酸ソーダ75mol%からなる濃度47質量%水溶液に架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート（TMP）を100ppm（対単量体純分）添加した。この単量体水溶液に、光開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（アロニックスC-101 商品名以下C-101）と過硫酸ナトリウム（以下NPS）とを所定量加え、所定速度で走行するベルト上に1cmの厚さで連続供給し、紫外線を照射した。単量体水溶液は徐々にゲル化を始め重合の開始が観測され、その後しばらくすると上方に膨張した。

【0066】重合の開始が観測された位置からベルトの進行方向に10cmの区間（以下、管理区間という）におけるゲルの最高到達温度を測定した。併せて、各例において重合開始位置からゲルがベルト上で捲れる位置までの区間（以下、特性区間という）の長さを測定した。

【0067】その後、含水架橋重合体ゲルを可動ベルト末端で容器に受け、これにポリエチレングリコール（平均分子量20000）水溶液を加えながらミートチョッパー（目皿径4.5mm）を用いて細断した。細断したゲルをバンド乾燥機を用いて150℃の熱風で乾燥させた後、ロール粉碎機で粉碎し、吸水性樹脂を得た。

【0068】結果を表1に示した。

【0069】

【表1】



表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
C-101 (ppm)	20	20	15	100
NPS (ppm)	1500	2000	2000	1500
単量体水溶液温度 (°C)	25	20	20	20
ベルト速度 (m/分)	0.75	1.50	0.65	0.75
照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	1000	600	600	1000
管理区間内ゲル最高温度 (°C)	73	58	78	118
特性区間長さ (cm)	18	30	15	3
残存単量体 (ppm)	532	300	440	3225

【0070】表1から、膨張開始距離が10cm以上の実施例1～3においては、残存単量体濃度は最大532ppmに過ぎなかった。これに対し、膨張開始距離が3cmの比較例1においては、残存単量体濃度は3225ppmで、高濃度であった。

【0071】

【発明の効果】本発明においては、可動ベルト上における単量体の重合の開始が観測された位置からベルト進行方向に10cm以上の幅で存在する重合途中のゲル温度を80℃以下に制御するようにしたので、可動ベルト上のゲルの膨張に伴う単量体水溶液の回り込みを確実に防止でき、その結果得られる含水架橋重合体ゲル中の残存単量体濃度を大幅に低減でき、高品質の含水架橋重合体ゲルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

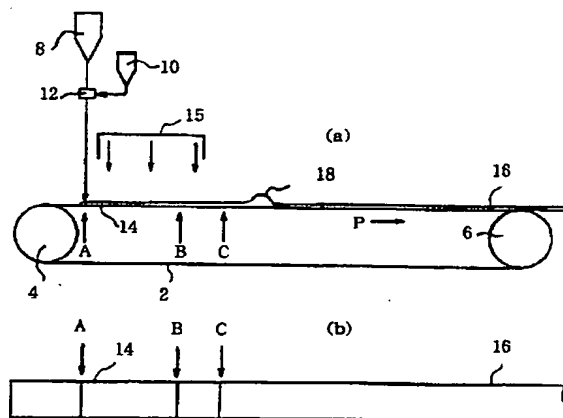
\*【図1】(a)は本発明の実施に使用する含水架橋重合体ゲル製造装置の一例を示す概略側面図、(b)は同装置の可動ベルト上に形成された含水架橋重合体ゲルの概略平面図である。

20 【符号の説明】

- 2 可動ベルト
- 4、6 ローラー
- 8 単量体水溶液槽
- 10 重合開始剤水溶液槽
- 12 ミキサー
- 14 単量体水溶液層
- 15 UVチャンバー
- 16 含水架橋重合体ゲル層
- 18 ゲル

\*30

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 美保 享

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東  
亜合成株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 成松 信三

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東  
亜合成株式会社名古屋工場内

F ターム(参考) 4J011 QA02 QA23 QA24 QA26 QA27  
QA34 QA37 QA38 QA39 QA42  
QB16 SA01 SA21 SA31 SA34  
SA51 SA63 SA64  
4J100 AJ02P AK01P AK03P AK08P  
AL10Q AL63Q AL66Q AL67Q  
AM24Q AN13Q AP07Q AQ21Q  
BA02Q BA08Q BA65Q CA04  
CA05 CA23 FA17